

HEAT-SENSITIVE RECORDING BODY

Publication number: JP6297869 (A)

Publication date: 1994-10-25

Inventor(s): TOYOFUKU KUNITAKA; IWASAKI AKIKO *

Applicant(s): NEW OJI PAPER CO LTD *

Classification:

- international: **B41M5/333; B41M5/337; B41M5/30;** (IPC1-7). B41M5/26; B41M5/30


- European: B41M5/333D; B41M5/337D

Application number: JP19930109798 19930414

Priority number(s): JP19930109798 19930414

Also published as:

 EP0620122 (A1)

 EP0620122 (B1)

 US5446010 (A)

 DE69400089 (T2)

Abstract of JP 6297869 (A)

PURPOSE:To improve coloring performance, oil resistance and resistance to plasticizer by a method wherein developer contains a compound containing arylsulfonfylureide group represented by the specified formula in heat-sensitive coloring layer, which contains dye precursor and the developer and is provided on sheet-like base. **CONSTITUTION:**In heat-sensitive coloring layer containing dye precursor and developer, which colors the dye precursor by reacting with it under heat, as the developer, one containing compound, which contains one or more arylsulfonfylureide groups represented with a general formula: R1-SO2NHCONH-, where R1 is un-substituted aromatic group or aromatic group substituted by lower alkyl group, lower alkoxy group or halogen atom. Further, the heat-sensitive coloring layer contains at least one aromatic amide compound represented with a general formula: Ar1-CO-NH-Ar2, where Ar1 and Ar2 are un-substituted or 1-3 aryl groups, aryloxy group, alkyl group, alkyl group or the like.



{ 8 }

{ 8 8 }

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-297860

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. ³ B 41 M 5/30 5/26	識別記号 片内整理番号 0990-ZH 8056-ZH	F 1 B 41 M 5/19 10 B 101 C	技術表示箇所
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)			

(21)出願番号 特願平5-169790

(22)出願日 平成5年(1993)4月14日

(71)出願人 090122266

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 斎藤 邦隆

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製

紙株式会社中央研究所内

(72)発明者 岩崎 晶子

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製

紙株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁護士 中本 家 (外3名)

(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【要約】

【目的】 感熱記録体の発色性能を高めると共に、耐油性、耐可溶性性を向上させ、それによって発色画像の長期安定性を高める。

【概要】 感熱記録体の感熱発色剤に染料前駆体と共に顔色剤として、一般式：



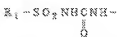
（R₁ は無酸素あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基又はハロゲン原子により置換された芳香族基。）で表されるアリールスルホニルアミノウレイド基を1個以上有する化合物を含み、かつ、前記の感熱発色剤がさらに一般式：



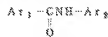
（Ar₁、Ar₂ はそれぞれ独立に無置換、又は1〜3個のアリール基、アリールオキシ基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、トリハロゲンメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基で置換されたフェニル基又はナフチル基）で表わされる芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録体。

10.1111/j.1365-3113.2011.04666.x

【請求項1】 シート状基材と、このシート状基材の少なくとも一面に形成され、かつ、無色又は淡色の染料前駆体と、加熱下に反応してこれを発色させる顕色剤を含む組成物を含有し、前記染料前駆体が下記一般式(1)で表わされることを特徴とする発色シート。



(ただし、R₁ は無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基、及びハロゲン原子から選ばれた少なくとも1個により置換された芳香族基を表す。) によって表されるアリールスルホニルウレイド基は1分子中に1個又はそれ以上有する化合物を含む。かつ、前記の遊離炭酸塩が、次の通りである。(式(1))



ただし、A₁、A₂、A₃、それぞれ独立に無置換、又は1-3個のアルキル基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキル基、アルコキシ基、トリハロゲン/メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基で置換されたフェニル環又は結合アザル基を要す。）によって表わされる芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする錠剤の調剤。

【附】**の** 係助詞

100911

【産業と利用分野】本特許は、魚類によって産生される色素斑痕を形成する感熱性タンパク質、特に、魚類色素斑痕の消失や増殖、記録機能の保存などに優れ、かつ記録温度の高く感熱性タンパク質に関するものである。さらに詳しくは、記録の長期保存が良好である、同時に感熱斑痕の融水性、耐油性、耐可溶性に優れ、画像記録紙、キャッシュティスパンサー用紙、発券券、定期券、カード及び銀行券などの有用な記録媒体に関するものである。

199921

【請求の発明】熱感光性樹脂は一般に、顔料、有機酸、プラスチックフィルム等と支持体上に電子供与性モノマー類の一方の官能基と電子受容性のフルオール性化合物との有価官能物質のような顔色形成物質を主成分とする感熱発色層を被覆してなり、それらを熱エネルギーによって反応して記録像を得ることを特徴とする。このような感熱記録体は特公昭43-4156号、特公昭45-1463号、及び特開昭48-27736号などの各公報に開示されており、広く知られてゐる。

【0603】感熱記録体は、記録装置がコンパクトで安
 価でかつ保守が容易であることから、電子計算機のアウ
 トプット、ファクシミリ、自動発報機、科学計測器のプ

リタナー、あるいはCD-Rドライブ制御用のプリンター等に近距離に照射されている。そして、発熱体上には発色原料物質、顔料物質及び感光性化合物が形成体上、発色原料と顔料を塗布した従来のいわゆる染料型感光複写機と違って、露光反応が可逆的であるため、発色画像が露光時に消えることが知られている。この消色は露光 時間、高温雰囲気下に加速され、さらに水中での長時間の加熱、サウダイユのような油、可塑剤との接触によって著しく進行し、画像は読み取り不可能なレベルまで消滅してしまう。

(0007) 透明無色ないし淡色のラクトン樹脂化合物を主とする薬料を使用する発色系を以て、この消色剤を添加する割合に数多くの場合が關聯させられた。例えば特開第160-78782号、特開第59-107332号、特開第59-140949号、特開第59-9387号の各公報に見られるようなフェノール系樹脂防止剤を感熱性媒中に配合したのも、また、特開第59-140747号公報に見られるような酸水溶性高分子化合物エマルジョンを保護膜中に使用したもの、あるいは、特開第59-18-9319号公報に見られるように感熱性樹脂上に水性性高分子化合物の膜、疎水性高分子化合物エマルジョンを中間膜として設け、その上に疎水性高分子化合物を樹脂成分とする油性塗料による衣被層を設けたもの、また特開第2-164579号公報に見られるようなフェノール系樹脂中にエポキシ化合物を併用したもの、さらには特開第2-169913号公報に見られる特定のサリチル酸誘導体の金属錯塩型着色剤として用いられるもの等があげられる。

〔10005〕前述のフェノール系酸化防止剤と配合した感熱発色層においては、それがない場合に比べ、耐黄変性（例えばラジカル系発色剤に接触させた場合の一定時間後の発色濃度の増大率：耐可塑変性・可塑剤を含有したラジカル系等を発色剤）に優れた場合・一定時間後の発色濃度の低減率）などにより改良が認められる。一方、保護膜、裁断層を設けた多層板は、油、可塑剤との浸透防止の観点に対して、多層板の着色が抑制されるが、長時間の接触での着色は避けられず、上記問題点に対する本質的な解決策とはいえない。

[1966年] また、フェノール化合物とエポキシ化合物を併用したもので、加熱発泡操作によってから発泡細胞が安定に保たれるまでに数時間以上時間が必要である。例えば発泡直後に発泡細胞にリウファシルを塗布しろ。可塑剤と接触すると発泡細胞はそのかなりの部分が消滅してしまう。さらに、特定のポリリチン酸塩系は劣化するもの、油類や溶剤は改良されるが、発泡時間におけるその調子の違いが判る。また、有効な特定のポリリチン酸の比率構造が極端で高価であるという欠点がある。さらに、一般に酸素を含有する熱安定性樹脂は、熱劣化をきたす。すなわち、高粘度な樹脂体を用いざるを得ない。

め、比較的感度が低いという欠点を有することが多い。

【0007】

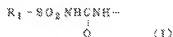
【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題点を解決し、耐油性、耐可溶性等の発色画像の長期保存性に優れ、かつ感度の高い感熱記録体を提供しようとするものである。本発明は、例えば自動券券用感熱記録型の券券等として使用できるのみならず、保存性を必要とする回数券や定券券などへの使用、可溶性と油類との接触が避けられないポリ塩化ビニルフィルムで包装した食品の包装面に貼付けるPOS用バーコードシステム用のラベルとして適するばかりでなく、高感度を要求される炭酸紙保存用のファクシミリ用紙やワープロ用紙、また、CRT用画像プリンター用紙としても利用できる感熱記録体を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、発色画像の保存安定性の高い感熱記録紙で、しかも高感度な特性を有するものを開発すべく検討し、その結果、アリールスルホニルウレイド基含有化合物を顔色剤とし、特定のスルホアミド化合物の少なくとも1種を増感剤として併用することにより前記目的が達成できることを発見し、本発明を完成するに至った。

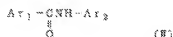
【0009】本発明の感熱記録体は、シート状体及び、このシート状体の少なくとも一面に形成され、かつ、無色又は淡色の染料前駆体と、加熱下に反応してこれを発色させる顔色剤とを含む炭酸紙色層を有し、前記顔色剤として下記一般式(1)

【化3】



(ただし、R₁は無置換あるいは低級アルキル基、低級アルコキシ基及びハロゲン原子から選ばれた少なくとも1員により置換された芳香族基を表す。)によって表されるアリールスルホニルウレイド基を1分子中に1個又はそれ以上有する化合物を含み、かつ、前記の感熱発色層からなる下記一般式(1)

【化4】



(ただし、Ar₁、Ar₂はそれぞれ独立に無置換又は1-3個のアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アルキル基、アルコキシ基、トリハロゲンメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基で置換されたフェニル基又はナフチル基を表す。)によって表される芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とするものである。

【0010】一般式(1)で表される芳香族アミド化合物のうちの一部の化合物を2、2'-ビス(4-ヒドロキ

シフェニル)プロパン(ビスフェノールA)によって代表されるフェノール性樹脂の熱可溶性物質として使用することは、特許第60-21076号、特開昭58-104793号の各公報等により公知であるが、フェノール性顔色剤とこれらの熱可溶性樹脂を組み合わせるとは白色度が低く、長期保存において地かぶりを生じやすいという欠点を有する。また、得られる発色画像の保存性が悪く、油や可溶剤との接触により短時間の内に消色してしまうという欠点も有する。

【0011】

【作用】本発明において顔色剤として用いられる式

(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有する化合物は、フェノール性の有機基、あるいはカルボキシル基などの酸性官能基を有しないか、塩基性のロイコ染料に対し、強い発色能力を有する。これは式(1)のアリールスルホニルウレイド基中の置換基が、それに隣接するスルホニル基により活性化されているためと理解される。

【0012】式(1)のアリールスルホニルウレイド基を1個以上有する化合物を具体的に例示すれば、下記のものである。1個のアリールスルホニルウレイド基を有するものとしては、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素(融点165℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-メトキシフェニル)尿素(融点155℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(n-トリル)尿素(融点148℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(m-トリル)尿素(融点184℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素(融点149℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-tert-ブチルフェニル)尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(p-tert-ブチルフェニル)尿素(融点159℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(n-クロロフェニル)尿素(融点150℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(m-クロロフェニル)尿素(融点193℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(2,4-ジクロロフェニル)尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-メチル-N'-フェニル尿素(融点155℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-ベンジル尿素(融点177℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(1-ナフチル)尿素(融点124℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(1-(2-メチルナフチル))尿素、N-(p-ベンゼンスルホニル)-N'-フェニル尿素(融点153℃)、N-(p-クロロベンゼンスルホニル)-N'-フェニル尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-メチル尿素(融点172℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-エチル尿素(融点141℃)、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-(2-フェノキシエチ

ル) 尿素 (融点191℃)、N,N'-ビス(1-ポトル
 エンスルホニル) 尿素 (融点155℃) N-(1-ポ
 トルエンスルホニル)-N'-1-6-ジフェニル 尿素
 (融点148℃)、N-(1-ポトルエンスルホニル)-
 N'-1-(p-エトキシカルボニルフェニル) 尿素 N-
 (1-ポトルエンスルホニル)-N'-p-チル尿素 (融点
 126℃)、N-(p-クロロベンゼンスルホニル)-
 N'-プロピル尿素 (融点127℃) N-(p-メ
 キシベンゼンスルホニル)-N'-フェニル尿素 (融点
 149℃) などを行なうことができる。

【0013】また、2個以上のアリールスルホニルウレ
 イド基を有するものとしては、ビス (N'-(1-ポトル
 エンスルホニル) ウレイド) ケトン、1,2-ビス

(N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド) エタ
 ン、1,1,6,6-テトラ (N'-(1-ポトルエンス
 ルホニル) ウレイド) ヘプタン、1,5-ビス (N'-
 (1-ポトルエンスルホニル) ウレイド)-3-オキサベ
 ンタン、1,5-ビス (N'-(1-ポトルエンスルホニ
 ル) ウレイド)-3-チオペンタン、1,5-ビス

(N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド)-2-
 プロパノン、1,5-ビス (N'-(1-ポトルエンスル
 ホニル) ウレイド)-3-1,2'- (N'-(1-ポトル
 エンスルホニル) ウレイド) エチル)-3-アザペンタ
 ン、1,3-ビス (N'-(1-ポトルエンスルホニル)
 ウレイド)-N-メチル-ペンゼン、1,4-ビス

(N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド)-N-メ
 チル-ペンゼン、4,4'-ビス (N'-(1-ポトルエ
 ンスルホニル) ウレイド)-ジフェニルメタン、4,
 4'-ビス (N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイ
 ド)-ジフェニルメタン、4,4'-ビス (ペンゼン
 スルホニルウレイド)-ジフェニルメタン、4,4'-ビ
 ス (1-ナフタレンスルホニルウレイド)-ジフェニ
 ルメタン、2,2-ビス (4',4'- (N'-(1-ポトル
 エンスルホニル) ウレイド) フェニル) プロパン、

1,2-ビス (4'- (N'-(1-ポトルエンスルホニル)
 ウレイド) フェニルオキシ) エタン、2,5-ビス
 (N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド) メチ
 ル) フラン、1,3-ビス (N'-(1-ポトルエンスル
 ホニル) ウレイド) ベンゼン、1,4-ビス (N'-
 (1-ポトルエンスルホニル) ウレイド) ベンゼン、

1,4-ビス (N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイ
 ド) ナフタレン、1,8-ビス (N'-(1-ポトルエ
 ンスルホニル) ウレイド) ナフタレン、4,4'-ビス
 (N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド) ジフェ
 ニルエーテル、3,3'-ビス (N'-(1-ポトルエ
 ンスルホニル) ウレイド) ジフェニルメタン、4,4'-

ビス (N'-(1-ポトルエンスルホニル) レイド) ジ
 フェニルメタン、2,4-ビス (N'-(1-ポトルエ
 ンスルホニル) ウレイド) トルエン、2,6-ビス
 (N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド) トルエ

ン、4,4'-ビス (N'-(1-ポトルエンスルホニ
 ル) ウレイド) ジフェニルメタン、3,4'-ビス
 (N'-(1-ポトルエンスルホニル) ウレイド) ジフェ
 ニルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は単独で
 用いられてもよく、あるいはその2種以上を混合して用
 いてもよい。

【0014】本発明の式(1)で表される熱可塑性物質
 の融点は60~180℃であることが好ましい。融点が
 60℃未満では、熱可塑性製造時に適さない色色反応
 を誘起したり、得られる熱可塑性体の白色度が低下し
 たりする欠点が見られることある。また融点が190℃
 を超える場合は、高粘度な熱可塑性体を得るのが困難と
 なりやすい。本発明に用いられる式(1)で表される芳
 香族アミド化合物を具体的に例示すれば下記の通りであ
 る。

【0015】ベンズアニリド (融点164℃)、2-メ
 チル-ベンズアニリド (融点127℃)、ペンズ-m-
 トリルイダイド (融点125℃)、ペンズ-p-トリルイ
 ダイド (融点151℃)、ペンズ-o-トリルイダイド (融
 点143℃)、ペンズ-o-アニシナイド (融点66

℃)、ペンズ-p-アニシナイド (融点158℃)、1-
 メチル-ペンズ-o-アニシナイド (融点75℃)、
 ペンズ-p-フェネチダイド、ペンズ-o-フェネチダ
 イド (融点58℃)、ペンズ-2'-クロロアニリド
 (融点105℃)、ペンズ-3'-クロロアニリド (融
 点118℃)、ペンズ-4'-クロロアニリド (融点1

95℃)、4-メチル-ペンズ-3'-クロロアニリド
 (融点119℃)、3-メチル-ペンズ-4'-クロロ
 アニリド (融点96℃)、3-メチル-ペンズ-3'-
 クロロアニリド (融点94℃)、4-メチル-ペンズ-
 3'-トリフロロメチルアニリド (融点101℃)、3-
 メチル-ペンズ-3'-トリフロロメチルアニリド

(融点100℃)、ペンズ-3'-ニトロベンズ-m-
 アニシナイド (融点123℃)、ペンズ-3'-メチル
 -o-アニシナイド (融点101℃)、ペンズ-4'-
 クロロ-5'-メチル-o-アニシナイド (融点85

℃)、ペンズ-5'-メチル-4'-ニトロ-o-アニ
 シナイド (融点123℃)、ペンズ-2'-4'-ジメ
 トキアニリド (融点173℃)、ペンズ-4'-クロ
 ロ-p-フェネチダイド (融点171℃)、ペンズ-
 5'-メチル-4'-ニトロ-o-フェネチダイド (融

点158℃)、ペンズ-4'-クロロ-2'-5'-ジ
 エトキアニリド (融点132℃)、ペンズ-2'-4-
 ロロ-p-トリルイダイド (融点139℃)、4-クロロ
 ペンズ-p-トリルイダイド (融点137℃)、2-メチル
 ペンズ-o-トリルイダイド (融点140℃)、2,4,
 6-トリメチルペンズ-p-トリルイダイド (融点173

℃)、2、4、6-トリメチルベンズ- α -トルイダイド(融点124℃)、ベンズ-4'-クロロ- α -トルイダイド(融点171℃)、2-メチルベンズ-1'-クロロ- α -トルイダイド(融点182℃)、2-クロロベンズ-2'-クロロアニリド(融点104℃)、 α -ナフ-2'-クロロアニリド(融点105℃)、2-クロロベンズ-3'-クロロアニリド(融点120℃)、2-クロロベンズ-4'-クロロアニリド(融点121℃)、2-メチルベンズ-4'-クロロアニリド(融点133℃)、3、4-ジメチルベンズアニリド(融点108℃)、ベンズ-2', 3'-ジメチルアニリド(融点138℃)、ベンズ-2', 5'-ジメチルアニリド(融点147℃)、ベンズ-3', 4'-ジメチルアニリド(融点185℃)、ベンズ-2'-クロロ-5'-フェノキシアニリド(融点86℃)、3-ジメチルアミノベンズアニリド、2-フェニルベンズアニリド、2-ベンジルベンズアニリド、N-(1-ナフチル)ベンズアミド等が挙げられる。本発明の芳香族アミド化合物はアリールカルボニルクロライドとアリールアミンとの反応により容易に合成することができる。

【0016】本発明で薬用前駆体として使用されるロイコ染料としてはトリフェニルメタン系、フルオラン系、ジフェニルメタン系化合物等が挙げられ、従来公知のものから選択することができる。例えば、3-(4-ジエチルアミノ)-2-エトキシフェニル-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-1-アザフタリ-2、タリザルバイオレチンラクトン、3-(N-エチル-N-イソベンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(α , β -ジメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-エチル-N-p-トルジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビロジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(α -トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン、および3-ジブチルアミノ-6-クロロフルオラン、3-(N-エチル-N-ヘキシルアミノ)-6-メチル-7-(α -クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(α -トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(α -クロロアニリノ)フルオラン、及び3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等から選ばれた1種以上を用いることができる。

【0017】また、本発明の発光色素は、さらに少な

くとも1個のエポキシ環を有する芳香族化合物及び(又は少なくとも)2個のアジリジニル基を有する芳香族化合物を含むことができる。それら化合物の例は、特開昭平2-154575号、特開平2-220885号、特開平2-255376号の各公報などに記載されている。か、具体的に例示した以下のような化合物を挙げることができる。

【0018】4, 4'-ビフェニル(2'), 3'-エポキシプロピルオキシ)ジフェニルスルホン、2, 2'-ビス(4'- \rightarrow (2'), 3'-エポキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピルオキシ)ベンゼン、4-(2'-メチル-2', 3'-エポキシプロピルオキシ)-4'-ベンジルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(2', 3'-エポキシプロピルオキシ)-4'- β -メチルベンジルオキシ)ジフェニルスルホン、エポキシ化オキノボラッククレゾールレジン、4, 4'-ビス(2', 3'-エポキシプロピルオキシ)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(2', 3'-エポキシプロピルアミノ)ジフェニルメタン、ビス(2', 3'-エポキシプロピル-4, 4'-メチレンビスフェニル-2', 3'-ビス(2', 3'-エポキシプロピルオキシ)フェニル、4, 4'-ビス(2', 3'-エポキシプロピルオキシ)フェニル、4, 4'-ビス(2', 3'-エポキシプロピルオキシ)ナフタレン、ビス(2, 3'-エポキシプロピル)テトラレート、2, 4-ビス(1'-アジリジニルカルボニルアミノ)トルエン、ビス(4-(1'-アジリジニルカルボニルアミノ)フェニル)メタン、ビス(3-クロロ-4-(1'-アジリジニルカルボニルアミノ)フェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-(1'-アジリジニルカルボニルオキシ)フェニル)プロパン、1, 4-ビス(1'-アジリジニルカルボニルオキシ)ベンゼン、

【0019】また、本発明においては、所望の効果を創出しない範囲でフェノール類又は有機酸からなる従来公知の顔料を本発明の式(1)のアリールスルホンラクトン基を1個以上有する化合物と併用することができる。これら従来の顔料類は、例えば、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス(1-メチル-1-ヒドロキシフェニル)エチルベンゼン、シビロキシフェニルエチル(特開平1-180382号公報)、 β -ヒドロキシ安息香酸ベンジル(特開昭52-14483号公報)、ビスフェノール5、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン(特開昭50-13942号公報)、1-1'-ジ(4-ヒドロキシフェニル)シク

セルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ノド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド、アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体/アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ノド、ゼラチン、及びカゼインなどの水溶性高分子材料、並びに、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン、酢酸ビニル共重合体、及びスチレン/ブタジエン/アクリル酸共重合体等の各々のラテックスを用いることができる。

【0022】本発明の感熱記録体に用いられるシート状部材は、紙、表面に顔料、ラテックスなどを塗工したコート紙、ラミネート紙、ポリオレフィン系樹脂から作られた合成紙、プラスチックフィルムなどから造ることができ、このようなシート状部材の少なくとも1面以上、上記前記成分の混合物を含む塗布液を塗布し、乾燥して感熱記録体を製造する。塗布液は、塗布液槽で乾燥した状態で1〜15 g/m²が好ましく、2〜10 g/m²が特に好ましい。本発明の感熱記録体において、その感熱発色層下にさらに保護層、印刷層などのような被覆層を形成することもできる。

【0023】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。特に断らない限り、「部」及び「g」は、それぞれ「重量部」及び「重量g」を意味する。

合成例1 4-メチルベンズ-3'-アミノニトリド

滴下ロー、温度計、塩化カルシウム管をつけた100 mlの三口フラスコに1.3 gのp-アニジンを30 mlのピリジンを入れた。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、滴下ローより1.7 gのp-トルオイルクロライドを反応液の液面が40℃を越えないように注意しつつ滴下した。滴下と共に発熱反応が起こり、次第に固体が析出してきた。やがては反応液が固体で攪拌が不可能となった。反応は2時間て終了した。反応系に塩酸酢酸の水を加えて、固体を溶解し、濾過により固体だけを取り出した。この固体をエタノールと水の混合溶液より再結晶を行ない、7 gの白色結晶を得た。融点は75〜76℃であった。NMR測定、質量分析及びIR測定により、得られた化合物が目的物であることを特定した。

分散液Aの調製

成分

成分	量 (部)
3'-N-イソペンチル-4'-エチルアミノ-6'-メチル-7'-アミノノド	20
ポリビニルアルコール (10%液)	10
水	70

上記組成物をランドグラインダーを用い、平均粒径が1 μm以下になるまで粉砕した。

※【0030】合成例2 4-メチルベンズアミド

滴下ロー、温度計、塩化カルシウム管をつけた100 mlの三口フラスコに1.1 gのp-アニジンと30 mlのピリジンを入れた。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、滴下ローより1.8 gのp-トルオイルクロライドを反応液の液面が40℃を越えないように注意しつつ滴下した。滴下と共に発熱反応が起こり、次第に固体が析出してきた。やがては反応液が固体で攪拌が不可能となった。反応は2時間て終了した。反応系に塩酸酢酸の水を加えて、固体を溶解し、濾過により固体だけを取り出した。この固体をエタノールと水の混合溶液より再結晶を行ない、1 gの白色結晶を得た。融点は127〜129℃であった。NMR測定、質量分析及びIR測定により、得られた化合物が目的物であることを特定した。

【0031】

合成例3 4-メチルベンズ-3'-クロロアミド

滴下ロー、温度計、塩化カルシウム管をつけた100 mlの三口フラスコに1.4 gのp-クロロアニジンと30 mlのピリジンを入れた。この溶液をマグネティックスターラーで攪拌しつつ、滴下ローより1.7 gのp-トルオイルクロライドを反応液の液面が40℃を越えないように注意しつつ滴下した。滴下と共に発熱反応が起こり、次第に固体が析出してきた。反応液はスラリー状となった。反応は2時間て終了した。反応系に塩酸酢酸の水を加えて、反応液を固化させた後、固体を溶解し、濾過により固体だけを取り出した。この固体をエタノールと水の混合溶液より再結晶を行ない、6 gの白色結晶を得た。融点は118〜120℃であった。NMR測定、質量分析及びIR測定により、得られた化合物が目的物であることを特定した。

【0032】実施例1

下記操作により感熱記録紙を作成した。

顔料下塗り紙の調製

錦成クレイ（商標）アンレンックス（ENGELHAR社製）85部を水320部に分散して得られた分散物にスチレン/ブタジエン共重合体/エマルジョン（固形分50%）を40部、10%酸化マンガン水溶液を50部混合して得た塗布液を48 g/m²の厚紙の上に乾燥後の塗布量が7.0 g/m²になるように塗工して、顔料下塗り紙を作った。

【0033】

【0034】

分散液Cの調製

成分	量(部)
N-(p-トルエンホルボニル)-N'-フェニル尿素	20
系	
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記組成物をサンドグライNDERを用い、平均粒径が1 μm以下になるまで粉砕した。

* 【0035】

分散液Cの調製

成分	量(部)
4-メチルベンズ-6-アズニダイド	20
ポリビニルアルコール 10%液	10
水	70

上記組成物をサンドグライNDERを用い、平均粒径が1 μm以下になるまで粉砕した。

【0036】発色層の形成

上記A液50部、B液120部、C液120部、炭酸カルシウム顔料26部、2,2'-ビス(4-アズニド)分散液12部、90%パワフオン分散液10部、及び10%ポリビニルアルコール水溶液50部を混合、攪拌し、塗布液とした。この塗布液を、顔料下塗り紙の片面に、乾燥後の塗布量が5.0 g/m²となるように塗布乾燥して感熱発色層を形成し、感熱記録紙を作成した。こうして得られた記録紙について、大倉電機(株)製のTHPMD(感熱記録紙用試験機:京セラ(株)製サーマルヘッドを装置)を用い、印加電圧2.2V、ライン幅4ミリ秒において、ノイズ幅6.7ミリ秒で記録を発色させた。発色濃度はマクベス反射濃度計DR-914で測定し、これを記録感度を表す値とした。さらに、東洋精機製感熱試験機を用い、温度70℃、圧力2.5 kg/cm²で5秒間記録料を加熱し、その際の発色濃度を上記濃度で測定した。これを発色特性と呼び、記録が比較的高温下でどの程度白地濃度を保つかの代表値とした。テスト結果を表1に示す。

【0037】比較例2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、2-メチルベンズ-6-アズニダイドのかわりに4-メチルベンズアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0038】実施例3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズ-6-アズニダイドのかわりに3-メチルベンズ-3'-クロロアニリドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0039】実施例4

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりに2,4,6-トリメチルベンズ-6-アズニダイドを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0040】実施例5

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Aの調製にあたり、3-(N-エチル-N-イソペンチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランのかわりに3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランを用い、かつ、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンホルボニル)-N'-フェニル尿素のかわりにN-(p-トルエンホルボニル)-N'-p-メトキシフェニル尿素を用いた。テスト結果を表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、発色層の形成において、分散液Cを混合しなかった。テスト結果を表1に示す。

【0042】比較例2

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Cの調製にあたり、4-メチルベンズアニリドのかわりにp-ベンズルビフェニルを用いた。テスト結果を表1に示す。

【0043】比較例3

実施例1と同様の操作を行なった。ただし、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンホルボニル)-N'-フェニル尿素のかわりに、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を用いた。テスト結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

表 1

	濃度 (D)	解色特性
	0.7ミリ秒	(D)
実験例1	1.32	0.08
2	1.29	0.09
3	1.29	0.08
4	1.30	0.08
5	1.26	0.07
比較例1	0.72	0.07
2	1.02	0.08
3	1.33	0.14

【0045】前記の表1から明らかなように、アリールスホニルアミノウレイドを有する化合物を顕色剤とする場合、一般式(II)で表される熱可溶性物質を用いると高い増感効果を示し、従来の顕色剤の代表であるビスフェノールAに匹敵するほどの発色能力を持ち、かつ、白紙地かぶりの問題も生じない。また、ビスフェノールAに対しては優れた増感効果を有するP-ベンジルジフェニルよりも高い増感効果を示す。

【0046】実施例8

実施例1と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-p-フェニル基のかわりに、4, 4'-ビス [N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ジフェニルメタンを用いた。作成した試料について、大倉電機(株)製のTHDMD(感熱記録紙印字試験サーマルヘッド:京セラ(株)製サーマルヘッドを装着)を用い、印加電圧2V、ライン幅4ミリ秒において、パルス幅0.7ミリ秒と1.0ミリ秒で試料を発色させた。発色濃度はマクスウェル反射濃度計(RD-914)で測定し、パルス幅0.7ミリ秒での発色濃度を記録感度を表す値とした。また、1.0ミリ秒のパルス幅で発色させた試料に、発色後30分以内にサラダオイル及びジオクチルフタレート(DOP:収率的可塑剤)を塗布し、常温で30分間放置後、過剰のオイル又は可塑剤を拭き取り、残存発色濃度をマクスウェル反射濃度計で測定し、以下に

分散液Bの調製

成分	量(部)
4, 4'-ビス [N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ジフェニルメタン	1.2
N-(p-トルエンスルホニル)-N'-p-フェニル基	8
ポリビニルアルコール (100液)	10
水	70

上記成分物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1 μm以下になるまで粉砕した。実施例6と同様の操作を

の式に従って画像保存率を算出した。

画像保存率(%) = 残存画像濃度 / 塗布前の発色濃度 × 100

【0047】実施例7

実施例6と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、4-メチルベンズ-6'-アジニドのかわりに4-メチルベンズアジニドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0048】実施例8

実施例6と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、4-メチルベンズ-6'-アジニドのかわりに4-メチルベンズ-3'-ウロロアジニドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0049】実施例9

実施例6と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、4-メチルベンズアジニドのかわりに2, 4, 6-トリメチルベンズ-6'-トルイダイドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0050】実施例10

実施例6と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、4-メチルベンズアジニドのかわりにベンズ-4'-ウロロ-5'-メチル-6'-アジニドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0051】実施例11

実施例6と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、4-メチルベンズアジニドのかわりに4-メチルベンズ-3'-トリフロロメチルアジニドを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0052】実施例12

実施例6と同様の操作を行った。ただし、分散液Bの調製にあたり、3-(N-イソベンチル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アジニドフルオランのかわりに3-ジフルアルミノ-6-メチル-7-アジニドフルオランを用い、かつ、分散液Bの調製にあたり、4, 4'-ビス [N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ジフェニルメタンのかわりに4, 4'-ビス [N'-(p-トルエンスルホニル)ウレイド]ジフェニルエーテルを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0053】実施例13

40

行なった。ただし、感熱層を形成する際、分散液Bの代わりに上記分散液Dを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0054】実施例1.4

分散液Eの調製

成 分	量 (部)
4, 4'-ビス (N'- (p-トルエンスルホニル) ウレイド) ジフェニルメタン	12
N'- (p-トルエンスルホニル) -N'- プロピル尿素	8
ポリビニルアルコール (0.5%)	10
水	70

上記組成物をサンドグラインダーを用い、平均粒径が1 μ m以下になるまで粉砕した。実施例6と同様の操作を行なった。ただし、感熱層を形成する際、分散液Bのかわりに上記分散液Eを用いた。テスト結果を表2に示す。

【0055】比較例4

実施例6と同様の操作を行なった。ただし、発色層の形成において、分散液Cを混合しなかった。テスト結果を表1に示す。

表 2

	配 録 濃 度		画像保存率 (%)	
	0.7ミリ秒	1.0ミリ秒	サラダオイル	DOP
実施例6	1.06	1.31	101	87
7	1.11	1.39	99	88
8	1.14	1.36	100	87
9	1.15	1.36	101	89
10	1.18	1.40	99	84
11	1.16	1.39	97	85
12	1.04	1.30	100	84
13	1.26	1.44	93	51
14	1.29	1.45	92	52
比較例4	0.24	1.10	112	68
5	1.33	1.37	82	19

【0058】前記の表2から明らかなように、フェノールや顔色剤の代表であるDPAと本発明の熱可塑性樹脂を組み合わせたものは、親油性、耐可塑性性が全くないのに対し、本発明のアリールスルホニルウレイド基を有する化合物と本発明の熱可塑性物質を組み合わせたものは親油性、耐可塑性に優れている。

【0059】

【発明の効果】本発明の感熱記録体は、その感熱発色層

【0056】比較例5

実施例6と同様の操作を行なった。ただし、分散液Bの調製にあたり、4, 4'-ビス (N'- (p-トルエンスルホニル) ウレイド) ジフェニルメタンのかわりに、2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) を用いた。テスト結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

中に、顔色剤として、1分子中に1個以上のアリールスルホニルウレイド基を有する化合物と増感剤として特定の芳香族アミド化合物の少なくとも1種を含んでいる。このため、アリールスルホニルウレイド基が1個の顔色剤を含む感熱発色層は従来の顔色剤よりも発色性能が優れている。また、2個以上のアリールスルホニルウレイド基を有する顔色剤を含む感熱発色層は、発色直後より高い親油性、耐可塑性を示す。